

Комп'ютерне моделювання в хімії, комп'ютерні методи синтезу нових речовин

Таблиця 1 – Значения параметров A_i , B_i в уравнении (20)

Амин	A_i	B_i	R^2	n
ГМДА	0.189	-1.356	0.976	11
ГМТА	0.003	0.103	0.958	12

Зависимость концентрационных констант комплексообразования β_{IV} и β_I для систем с ГМДА и ГМТА, соответственно, от ионной силы описывается уравнением (21), параметры которого приведены в табл. 2

$$p\beta_i = A_i + B_i \sqrt{\mu}, \quad (21)$$

Таблиця 2 - Значения параметров A_i , B_i в уравнении (21)

Амин	A_i	B_i	R^2	n
ГМДА	0.18	-43.64	0.982	8
ГМТА	-6.59	-112.3	0.949	7

Термодинамическая константа $\beta_{IV} < 1$, а $\beta_I > 1$ (табл.2). Связывание оксида серы (IV) в устойчивые “ониевые” сульфиты происходит за счет значительного вклада концентрационной компоненты констант β_{IV} и β_I ($B_i < -40$, табл. 2).

1. Хома Р.Е., Гавриленко М.И., Никитин В.И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 5. – С. 771–777.
2. Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. Mathematical modeling of the complexation in the systems "sulphur dioxide - ethanolamines - water" // Int. Conf. dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova: Book of Abstracts. May 26-28, 2009, Chisinau, Moldova. – P. 92.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТО-АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В МЕТАНОЛ

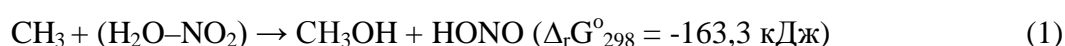
Целищев А.Б., Захаров И.И., Захарова О.И., Лория М.Г.

Технологический институт Восточноукраинского национального университета
им. В. Даля, г. Северодонецк, atr00@ukr.net

В данной работе предложена принципиальная схема и физико-химическое обоснование процесса окисления метана в метанол в воздушной паро-газовой системе $CH_4 + H_2O + O_2$ ($T=100$ °С, атмосферное давление) при наличии источника УФ-излучения ($\lambda > 250$ нм) и автокаталитического действия азотной кислоты. В общем виде процесс образования метанола описывается реакцией: $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow (h\nu/HNO_3) \rightarrow CH_3OH$. [1]

Очень хорошим акцептором атомарного водорода является диоксид азота NO_2 , который при высоких температурах $T > 700$ К может эффективно активировать даже метан: $CH_4 + NO_2 \rightarrow CH_3 + HNO_2$. Основываясь на этих экспериментальных результатах, можно предположить, что лимитирующую стадию взаимодействия метильного радикала с молекулой воды в процессе фотохимической конверсии метана можно существенно ускорить через каталитическое участие диоксида азота NO_2 в реакционной среде.

В табл. 1 приведены результаты квантово-химического DFT расчета термодинамических величин $\Delta_f G_{298}^0$, $\Delta_f H_{298}^0$ и $\Delta_f S_{298}^0$ для реакции взаимодействия метильного радикала с молекулой воды (в присутствии NO_2):



Таблиця 1 – Результаты квантово-химического DFT расчета

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Экспериментальные значения	
	Полная энергия E_{total} (ат. ед.)	Энергия нулевых колебаний E_0 (кДж/моль)	S°_{298} Дж/моль·К	S°_{298} Дж/(моль·К)	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ кДж/моль
$\text{CH}_3 (^2A''_2)$	-39,858357	78,0 (0)	194,3	194,2	+145,7
+ $(\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2) (^2A')$	-281,62192	83,3 (0)	367,3	428,9*	-207,6*
Рис. 4, а ↓					
ПС (2A)	-321,47403	185,3 (1)	333,1	-	-
Рис. 4, б ↓	$\Delta E_a=16,4$ кДж/моль	$i\omega=493 \text{ см}^{-1}$			
$\text{CH}_3\text{OH} (^1A')$	-115,77432	134,1 (0)	238,7	239,9	-201,0
+ $\text{HONO} (^1A')$	-205,78652	53,1 (0)	248,1	249,4	-76,7
-----	-----	-----	-----	-----	-----
$\Delta_f G^{\circ}_{298} =$ -163,3 кДж	$\Delta_f H^{\circ}_{298} =$ -185,6 кДж		$\Delta_f S^{\circ}_{298} =$ -74,8 Дж/К	$\Delta_f S^{\circ}_{298} =$ -133,8 Дж/К	$\Delta_f H^{\circ}_{298} =$ -215,8 кДж

*) Термодинамические параметры для димера ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$) взяты как сумма экспериментальных значений S°_{298} и $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ [<http://webbook.nist.gov/chemistry>] для H_2O и NO_2 .

Теоретически рассчитанное значение энергии Гиббса реакции (1) составляет $\Delta_f G^{\circ}_{298} = -163,3$ кДж, которое хорошо соответствует экспериментальному $\Delta_f G^{\circ}_{298} = -175,9$ кДж значению. Расчет энергетике реакции (1) проводился в предположении, что диоксид азота с молекулой воды образует аддукт ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$). Как видно из табл. 1, рассчитанный энергетический барьер «расщепления» молекулы воды метильным радикалом в присутствии NO_2 представляет удивительно малую величину $E_a=16,4$ кДж/моль. Из оптимизированной структуры переходного состояния (ПС) реакции взаимодействия метильного радикала с молекулой воды (в присутствии NO_2), видно, что акцептором атомарного водорода при «расщеплении» молекулы воды становится NO_2 . И водородная связь $\text{HOH}\cdots\text{ONO}$ в аддукте ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$) последовательно превращается в химическую связь в азотистой кислоте $\text{H}-\text{ONO}$.

Таким образом, квантово-химическими расчетами показано, что диоксид азота NO_2 действительно является очень эффективным акцептором атомарного водорода и может существенно ускорить лимитирующую стадию взаимодействия метильного радикала с молекулой воды в процессе фотохимической конверсии метана. Ведь рассчитанная энергия активации понизилась с $E_a=145,9$ до $E_a=16,4$ кДж/моль.

Учитывая возможность эффективного каталитического действия диоксида азота NO_2 в реакционной среде процесса фотохимической конверсии метана, можно с использованием паров азотной кислоты упростить проблему фотохимического источника гидроксильных радикалов и усовершенствовать процесс конверсии метана в метанол. С этой целью, процесс фото-диссоциации паров воды с генерацией радикалов $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{H}$ следует заменить на фото-диссоциацию паров азотной кислоты с генерацией радикалов $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{NO}_2$. Во-первых, при фотолизе азотной кислоты можно проводить генерацию гидроксил-радикалов, необходимых для активации метана при более «мягком» УФ-излучении: $\text{HNO}_3+h\nu\rightarrow\bullet\text{OH} + \bullet\text{NO}_2$ ($\lambda < 335 \text{ нм}$). Во-вторых, наличие $\bullet\text{NO}_2$ радикалов в реакционной среде позволит существенно ускорить лимитирующую стадию взаимодействия метильного радикала с молекулой воды в

процессе конверсии метана в метанол. Основываясь на этих представлениях, в данной работе реализован процесс окисления метана в воздушной паро-газовой системе $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($T=100^\circ\text{C}$) при наличии источника УФ-излучения ($\lambda > 250 \text{ нм}$) вне реактора и автокаталитического действия азотной кислоты (рис. 1).

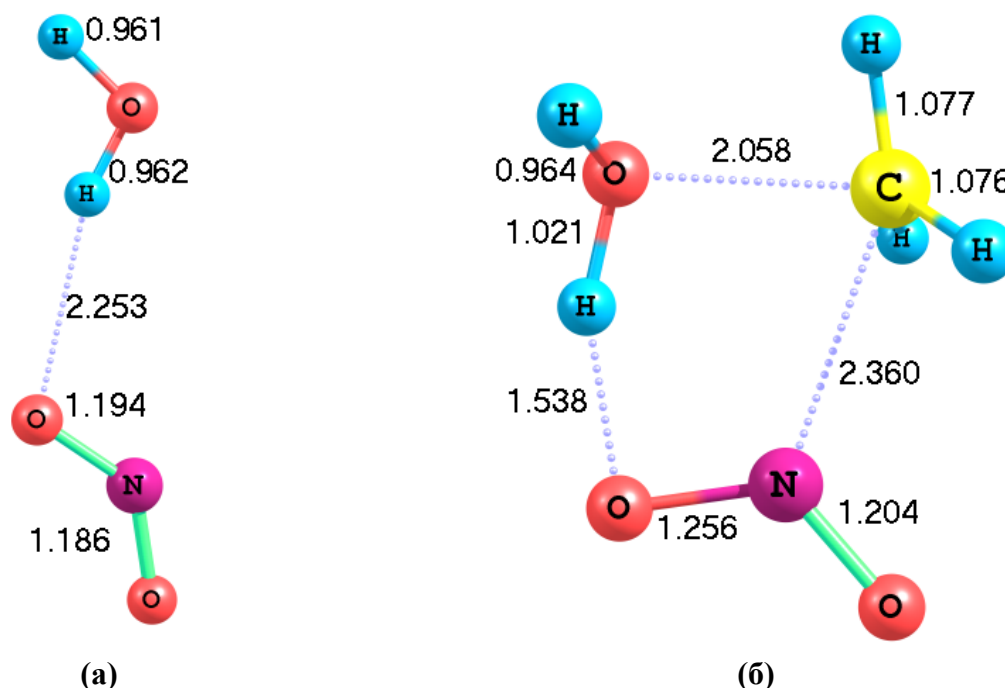


Рис. 1. Оптимизированные структуры: (а) – молекулярного аддукта ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$); (б) – переходного состояния (ПС) реакции взаимодействия метильного радикала с молекулой воды (в присутствии NO_2): $\text{CH}_3 + (\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HONO}$. Длины связей приведены в Å.

Предложенный способ получения метанола (при $\sim 10,0\%$ конверсии метана и полном отсутствии побочных продуктов реакции) представляется чрезвычайно перспективным для создания принципиально нового производства метанола

1. А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров. Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол // НТТ журнал Вопросы химии и химической технологии. Днепропетровск: УГХТУ, 2009. - №4 - С.43-55.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЦВЕТОМЕТРИИ

Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Ефимова И.С., Щербакова Т.М.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, кафедра аналитической химии, 65026 Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ru

Применение метода цветометрии в аналитической химии, позволяет определить цветометрические характеристики (ЦХ) анализируемой пробы и их количественное выражение в жидкой и на поверхности твёрдой фаз. При разработке алгоритма оценки цвета для решения конкретных исследовательских и производственных задач использование компьютерной техники даёт возможность на основе спектрофотометрических измерений регистрировать и проводить оценку цветометрических характеристик окрашенных химических систем: светлоту (ΔL), насыщенность (ΔS), цветовой тон (ΔT), желтизну (ΔG), разнооттеночность (ΔE), координаты цвета, яркость. К тому же в химико-аналитической практике цветометрия, в варианте колориметрических систем XYZ и RGB, используется как самостоятельный метод, так и в совокупности с другими способами обработки результатов